

$\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – НОВЫЙ ЧЛЕН СЕМЕЙСТВА РОДЕЗИТА-ДЕЛЬХАЕЛИТА: ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР

Топникова А.П., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, nastya_zorina@rambler.ru

Монокристаллы нового силиката $\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, пр. гр. $P12/m1$, $a = 6.5315(2)$, $b = 6.9935(3)$, $c = 11.9430(5)$, $\beta = 90.383(4)$, получены в гидротермальных условиях при $T = 270\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ и $P \sim 70$ атм. Продолжительность опытов (18–20 суток) выбрана из расчета полного завершения реакции. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Весовое соотношение оксидов $\text{Tm}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 6 : 5 : 5 : 5$. В качестве минерализаторов в растворе присутствовали ионы K^+ , Cl^- и CO_3^{2-} в концентрации ~ 20 вес.%. Состав кристаллов был определен методом рентгеноспектрального анализа и показал присутствие атомов Tm, Na, K, и Si. Расшифровка и уточнение структуры была выполнена прямыми методами в программе SHELX.

Структура нового $\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) принадлежит семейству минералов таких как родезит,

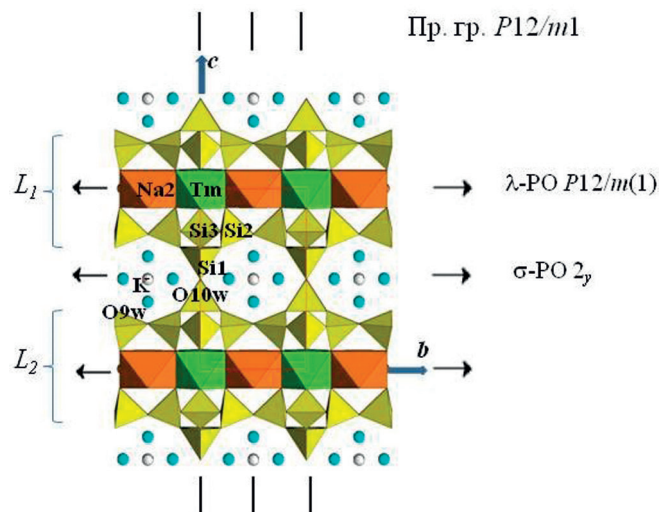


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Рис. 2. Варианты образования пакетов

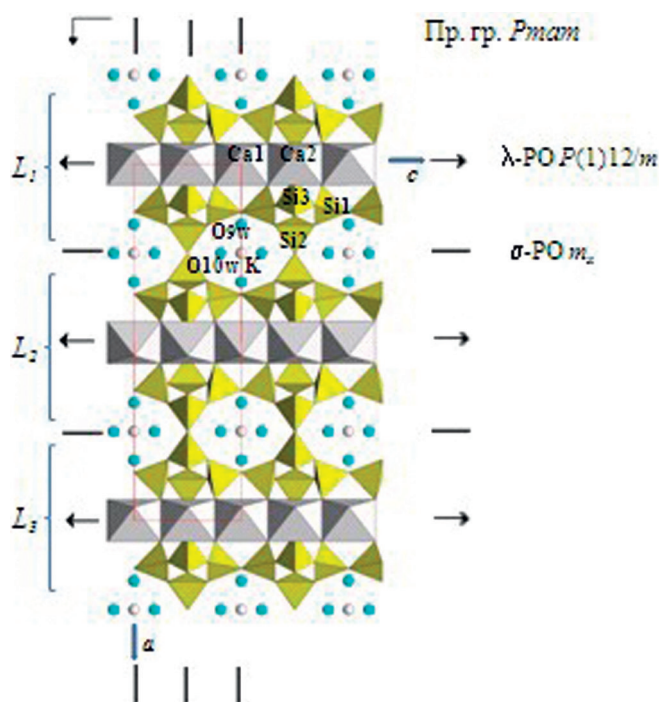


Рис. 3. Кристаллическая структура родезита

дельхаелит (фивегит, гидродельхаелит), шлыковит (криптофиллит) и является его простейшим в отношении размера ячейки представителем [Белоконева, 2014].

Структура состоит из пакетов из колонок TmO_6 - NaO_6 -октаэдров и присоединенных к ним с двух сторон полярных слоев из SiO_4 -тетраэдров. Пакеты объединяются по концевым вершинам тетраэдров в смешанный каркас, в крупных полостях которого находятся атомы K и молекулы воды.

Кристаллохимический анализ структур семейства в рамках расширенной OD-теории, включая нового представителя, показал их единство и выявил причины структурного разнообразия. Они определяются различной симметрией пакетов из октаэдров и соединенных с ними тетраэдрических слоев, выделенных во всех структурах, а также различными симметричными способами сочленения пакетов.

Если взять идеальную колонку одинаковых октаэдров или предположить подобие каждого октаэдра соседнему в стержне, то его симметрия будет $P2/m$. Симметрия примыкающего тетраэдрического слоя будет ниже – Pm (рис. 2). Согласно основной теореме OD-теории [Dornberger-Schiff, 1964], число Z

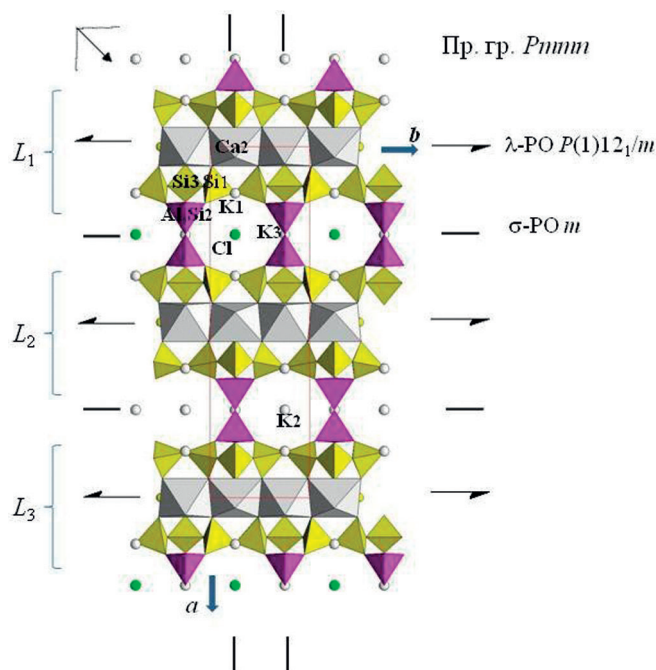


Рис. 4. Кристаллическая структура дельхаелита

вариантов их сочленения равно 2. Эти два варианта проявляются в том, что Si–O слои относительно слоя со стержнями могут быть расположены двумя разными способами: друг под другом (по одну сторону от плоскости в октаэдре), симметрия пакета $P2/m$ или со смещением (по разные стороны от плоскости в октаэдре), симметрия пакета $P2_1/m$. Первый вариант реализуется в новом силикате и в родезите $\text{KCa}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})] \times 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) [Hesse, 1992], второй – в шлыковите $\text{KCa}[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})] \times 3\text{H}_2\text{O}$, криптофиллите $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times 5\text{H}_2\text{O}$ [Zubkova, 2010], дельхаелите $\text{K}_{3.5}\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{2.5}[\text{AlSi}_7\text{O}_{19}]\text{F}_2\text{Cl}$ (рис. 4) [Cannillo, 1970].

Структура нового силиката наиболее близка к родезиту (рис.3). Для обеих структур симметрия отдельно взятого пакета – $P12/m(1)$. Принципиальное различие структур состоит в симметричном способе сочленения пакетов: осью 2 в новом силикате и плоскостью m в родезите. Можно предположить существование структуры, в которой будут чередоваться способы составления пар пакетов, например, $2, m, 2, m \dots$ (рис. 5).

Были предсказаны структуры с более высокой степенью беспорядка с различной симметрией пакетов и различными способами их сочленения.

Причиной структурного разнообразия является химизм среды, а также температура, давление и скорость остывания природных растворов. Для кристаллизации простейших и наиболее упорядоченных политипов характерны более низкие температуры и медленные скорости образования. В то же время высокие температуры и быстрая кристаллизация способствуют образованию более сложных структур.

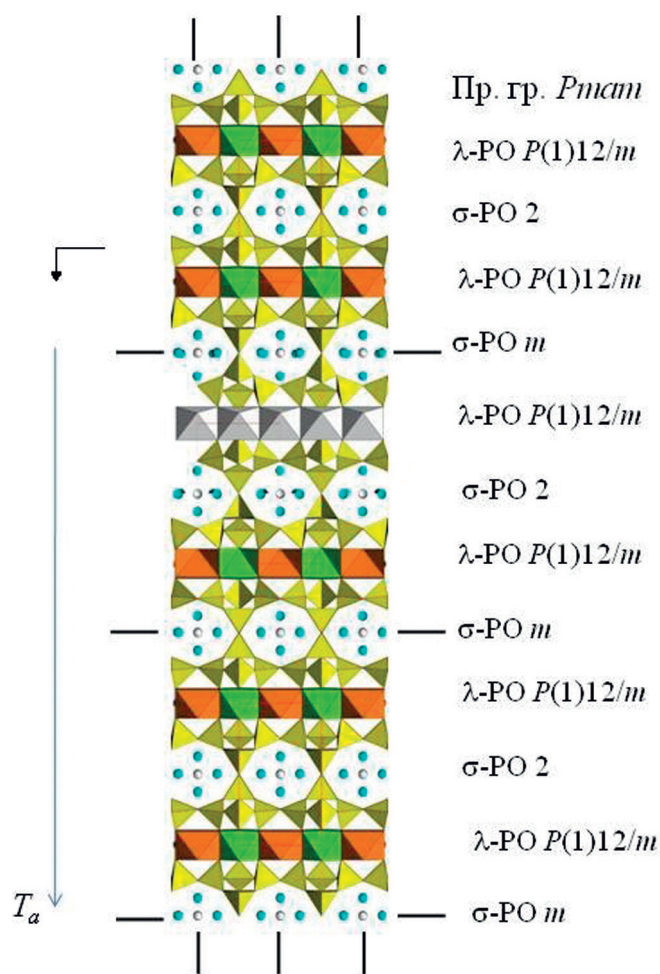


Рис. 5. Гипотетическая структура

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 578-588.
2. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. // Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia. 1970. V. 26. P. 63.
3. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 1.
4. Hesse K.F., Liebau F., Merlino S. // Zeit. Kristallogr. 1992. V. 199. P. 25.
5. Zubkova N.V., Filinchuk Ya.E., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Gobechiya E.R. // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. P. 547.